한국신·재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집 pp.618~621

화학첨가제를 이용한 하이드레이트 형성 억제 효과 분석

이 정환[1], 백 영순[2]

Investigation of Inhibition Effect on Hydrate Formation by Chemical Additives

Jeonghwan Lee, Youngsoon Baek

Key words : Chemical additives(화학첨가제), Hydrate(하이드레이트), Pipeline(배관), Inhibition (억제), Hydrogen bond(수소결합)

Abstract : In this study, the phenomena of hydrate formation and inhibition were investigated according to varying the concentrations using methanol and ethylene glycol as chemical additives. The results reveal that the used additives display better inhibition effects compared to pure water by decreasing the formation temperature and the inhibition performance of methanol is superior to that of ethylene glycol. As a conclusion, the plugging phenomena of flowline in natural gas production, subsea and frozen field pipelines can be predicted by examining the hydrate formation and inhibition conditions. Specifically, the results of this study can be applied to the selection of the prevention criteria and method of hydrate formation.

1. 서 론

천연가스에는 일반적으로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 이산화탄소, 질소, 황화수소와 같은 포획가스가 함유되어 있다. 이러한 성분들이 고압·저온 환경에서 수분과 결합하면 고체상태인 함유 화합물 즉 하이드레이트 상태로 변화된다. 하이드레이트는 특정 온도와 압력조건하에 물분자를 주체 (host)로 하고 그 사이에 객체 (guest)인 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등의 저분자 가스가 포획되어 얼음형태의 고체상 격자구조를 지닌 결합체의 총칭을 말하며, 학명으로는 Clathrate Hydrate라고 한다. 가스 하이드레이트를 구성하는 물과 가스분자 사이는 화학적 결합이 아닌 물리적 결합으로 이루어졌기 때문에 온도와 압력이 해리조건에 이르면 쉽게 물과 가스로 해리될 수 있다. 이때 해리된 가스의 부피는 하이드레이트로 존재할 때에 비해 약 170배로 팽창하기 때문에 하이드레이트는 가스의 응집체라고도 할 수 있다.[1] 이러한 하이드레이트는 해저 퇴적층이나 영구 동토층에 방대한 양이 매장되어 있고 주로 메탄가스로 구성되어 있다. 탐사나 시추를 통해 밝혀진 가스하이드레이트의 양은 약 10,000 gigaton이며, 이는 기존 화석연료의 약 2배에 달하는 막대한 양으로 미래의 주요 에너지원으로서 기대되고 있다.[2]

그러나 이러한 에너지원으로서의 장점과는 달리 가스하이드레이트는 해저 및 동토지역 파이프라인 유동에서 유발될 수 있는 대표적인 문제점으로 파이프라인, 밸브, 노즐 등에서 플러깅 (plugging) 현상을 유발시키거나 심해저 유가스전 개발시 이수관 (mud line), 쵸크라인 (choke line), 폭분 방지장치 (blow out preventer) 등을 막아 시추와 생산시에 안전 및 생산성 저하 등 심각한 문제를 야기시킨다.[3~5] 하이드레이트로 인해 파이프라인이 막히거나 설비가 손상되면 보통 수개월에서 수년의 보수작업이 필요하게 되고 심한 경우 그 파이프라인이나 설비를 포기해야 하는 불상사도 발생한다. 따라서, 하이드레이트 발생이 가능한 환경에서 파이프라인 설계와 유지에 소요되는 비용을 최소화하면서 파이프라인의 안전한 운영을 보장하기 위해서는, 하이드레이트의 형성 제어가 필수적이며 이를 위해 사용되는 첨가제의 영향 특성 및 주입조건에 대한 기준이 필요하다.

2. 실험장치 구성 및 방법

실험기기는 크게 하이드레이트가 형성, 해리되는 유동관과 항온시스템 및 주변기기로 나눌 수 있다. 유동관은 길이 400 cm, 내경 1.575 cm로 유동이 지속적으로 유지될 수 있도록 펌프를 중심으로 전·후단이 연결된 환상형으로 제작되었고, 높은 압력과 부식에 강한 316 SUS 재질로 고안되었다.

1) 한국가스공사 연구개발원
E-mail : jhwan@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0329 Fax : (032)810-0330
2) 한국가스공사 연구개발원
E-mail : ysbaek@kogas.re.kr
Tel : (032)810-0320 Fax : (032)810-0330

유체의 유동은 자체로 설계, 제작된 고압용 슬라이딩 베인 펌프 (sliding vane pump)를 통해 이루어지며, 유체 유동속도 조절이 가능토록 제작하였다. 실험장비의 온도조절 및 항온유지를 위해 175×75 cm 크기의 아크릴 수조를 제작하여 그 안에 파이프라인과 펌프를 두고, 저온 항온 순환수조를 이용하여 원하는 온도를 유지하거나 냉각 및 가열을 하는 온도조절방법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 메탄가스의 순도는 99.95%의 고순도 가스이며, 물은 2번 증류된 증류수를 사용하였다.

실험 시작 전에 유동관내부의 불순물제거를 위해 세제액 (detergent solution)과 깨끗한 증류수를 이용하여 반복적으로 청소하고 최소한 30분 이상 748mmHg 진공압력으로 배출한다. 진공펌프를 통해 파이프라인 내부의 공기 및 불순물이 제거된 상태에서, 일정량의 깨끗한 증류수 또는 첨가제 수용액을 유동관 내부에 충진한 후 원하는 압력으로 가스를 주입한다. 저온 항온 순환기를 이용하여 2.2℃/h의 냉각속도로 온도를 낮추면서 유동관 내부의 온도와 압력 변화를 측정한다. 이때, 시스템의 압력 및 유동속도는 각각 6.87 MPa과 0.44 m/s로 일정하게 유지하였다. 냉각 후 유동관 내부에 하이드레이트가 형성되면 내부의 압력이 급격히 감소하게 되며 펌프 전·후단에 일시적인 차압이 발생하게 된다.

3. 실험결과 및 고찰

생산 및 수송 파이프라인에서 가스의 유동을 저해하거나 설비손상을 야기하는 하이드레이트 플러깅현상을 방지하기 위해 주입되는 화학첨가제로서 메탄올과 에틸렌글리콜이 상업적으로 주로 활용되고 있다. 본 연구에서는 이 두 가지의 화학첨가제를 이용하여 각각의 형성제어 영향에 대해 분석하고 이들의 효과를 상호 비교하였다. 또한 첨가제내의 수산기 수가 증가함에 따라 하이드레이트 형성에 소모된 가스량이 증가하는 현상을 확인하기 위해 3가 알코올인 글리세린을 이용하여 실험을 수행하였다.

3.1 하이드레이트 형성온도

메탄올과 에틸렌글리콜의 농도변화에 따른 하이드레이트의 형성온도 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 메탄올의 경우 농도가 증가됨에 따라 형성온도가 낮아지는 경향을 보이며, 순수한 물에 비해 1.2 K에서 4.2 K의 형성온도를 낮추는 효과가 있었다. 한편 에틸렌글리콜의 경우도 유사한 경향으로 낮아졌으며, 순수한 물에 비해 0.5 K에서 2.7 K까지 형성온도를 낮추는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 메탄올이나 에틸렌글리콜이 첨가됨으로써 물의 활동도를 낮춰 하이드레이트의 형성조건을 낮은 온도로 이동시키기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. 또한 에틸렌글리콜의 하이드레이트 형성온도가 메탄올에 비해 0.7 K에서 1.5 K 높게 나타나는 현상은 메탄올과 에틸렌글리콜의 빙점 차이 때문인 것으로 해석된다. 즉, 10 wt% 농도의 메탄올 용액의 빙점은 266.45 K인 반면에, 에틸렌글리콜 용액의 빙점은 269.45 K로 메탄올이 에틸렌글리콜에 비해 빙점이 낮으므로 그만큼 물의 활동도를 낮춰 하이드레이트 형성에 필요한 물분자의 결정격자 형성을 억제시킬 수 있다.

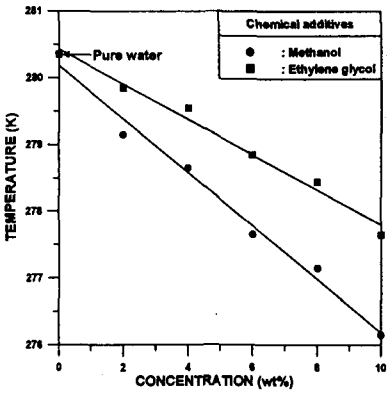

Fig. 1. Relationship between concentration and formation temperature.

3.2 하이드레이트에 포획된 가스소모량

하이드레이트 형성시 포획된 가스소모량은 플러깅 억제효과를 판단할 수 있는 간접적인 수단으로 활용할 수 있다. 본 실험에서는 첨가제 수용액이 하이드레이트에 포획된 가스소모량에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위해 하이드레이트가 형성되는 시작점으로부터 파이프가 막힐 때까지 소모된 가스량을 측정하였다. Fig. 2는 메탄올을 첨가시 하이드레이트에 포획된 누적 가스소모량을 나타낸 그림이다. 여기서, 메탄올 수용액은 순수한 물에 비해 최대 68% 정도로 많은 양의 가스가 포획되는 것을 볼 수 있다. 이러한 가스량은 메탄올 수용액 농도가 2, 4, 6 wt%로 증가함에 따라 함께 증가하다가 8, 10 wt%에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 에틸렌글리콜 수용액 상태에서 실험한 결과 역시 유사한 경향을 나타내고 있다. (Fig. 3). 이러한 결과는 이들 화학첨가제가 주입됨으로써 순수한 물에 비해 형성온도를 낮추는 효과가 있지만 하이드레이트가 형성된 이후에는 빠른 성장속도와 더 많은 양의 가스를 소모시키는 촉진제로 이용되었음을 의미한다. 이에 대한 원인은 물과 이들 첨가제의 수소결합 특성을 이용해 다음과 같이 분석할 수 있다. 메탄올이나 에틸렌글리콜은 극성인 수산기 (OH)와 비극성 분자 (CH_3/CH_2)로 이루어져 있다. 이 중 수산기는 Fig. 4와 같이 물의 수소결합 망상구조내에서 쉽게 물분자를 대치하여 새로운 수소결합을 할 수 있고 이는 물분자 상호간의 수소결합을 감소시켜 물의 표면장력을 약화시키게 된다.[6] 이러한 표면장력의 감소는 가스와 물이 접촉하고 있는 계면에서의 가스확산에 의한 물질전달을 활발하게 함으로써 결국 하이드레이트 형성 시점 이후에 하이드레이트의 성장속도와 포획 가스소모량이 증가된다.

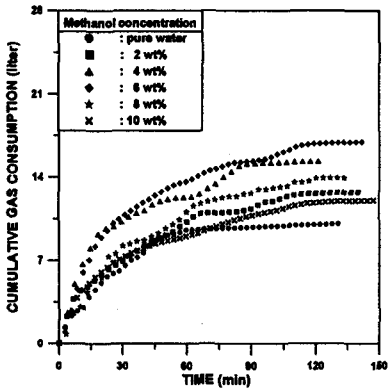

Fig. 2. Cumulative gas consumptions after the onset of hydrate formation with the addition of methanol.

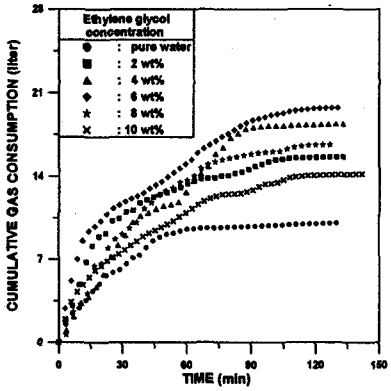

Fig. 3. Cumulative gas consumptions after the onset of hydrate formation with the addition of ethylene glycol.

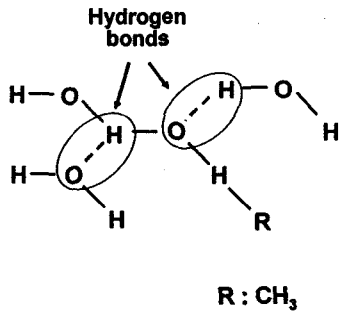

Fig. 4. Hydrogen bonding of water and chemical additive.

3.3 첨가제내 수산기 영향

본 연구에서는 첨가제내의 수산기가 증가함에 따라 하이드레이트 형성에 소모된 가스량이 증가하는 현상을 확인하기 위해 3가 알코올인 글리세린을 이용하여 실험을 수행하였다. 분자식은 $C_3H_5(OH)_3$이며 3개의 비극성 분자 (CH/CH_2)와 극성인 3개의 수산기로 이루어져 있다. 2, 4, 8 wt% 농도에서 각각의 첨가제에 대한 누적 가스소모량을 비교하여 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 각각 나타내었다. 2, 4 wt% 농도에서 가스소모량이 메탄올, 에틸렌글리콜, 글리세린 순으로 증가하는 경향을 나타냄으로써 가스소모량은 첨가제의 수산기 수에 영향을 받는 것으로 사료된다. 8 wt% 농도의 경우 글리세린이 에틸렌글리콜에 비해 9.68% 적은 값으로 나타나며, 이는 앞서 언급한 비극성 분자의 군집현상으로 인해 물분자의 공동 형성 장애현상이 다른 첨가제에 비해 빨리 나타나는 것으로 해석된다. 한편 Fig. 8은 첨가제의 수산기 수에 따라 하이드레이트의 성장속도 변화를 살펴보기 위해 2 wt% 농도를 선택하여 각각의 첨가제에 대해 시간대별로 측정한 가스소모량 특성을 나타낸다. 메탄올의 경우 초기에 짧은 시간동안 급격한 하이드레이트의 형성이 이루어진 후 계속 감소하는 특징을 보였고, 에틸렌글리콜의 경우 급격한 변동 없이 꾸준히 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 글리세린의 경우 시간에 따라 펄스형태를 나타내며 완만한 감소추세를 나타내었다. 이러한 특징들은 첨가제의 수산기 수가 증가함에 따라 하이드레이트 형성과정에서 초기 성장속도는 감소하지만 지속적으로 하이드레이트가 형성됨을 의미한다.

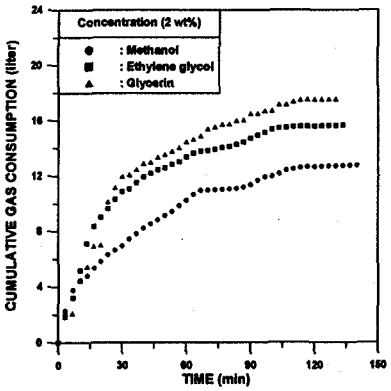

Fig. 5. Effect of the number of hydroxyl group in 2 wt% additives solution.

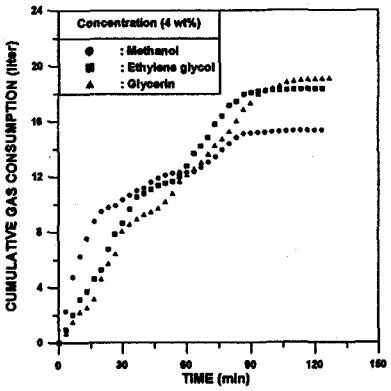

Fig. 6. Effect of the number of hydroxyl group in 4 wt% additives solution.

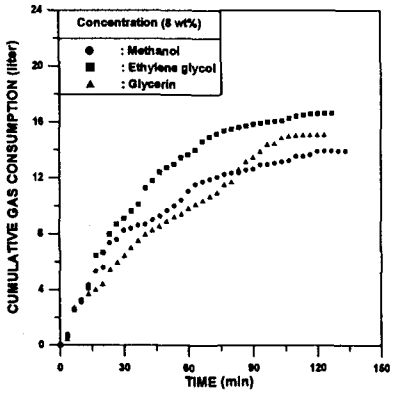

Fig. 7. Effect of the number of hydroxyl group in 8 wt% additives solution.

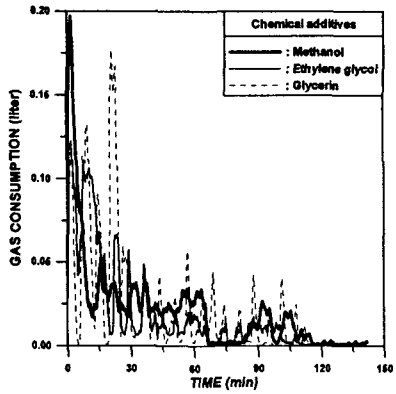

Fig. 8. Rate of gas consumption with formation time.

4. 결 론

본 연구에서는 화학첨가제로서 메탄올과 에틸렌글리콜 및 글리세린을 이용하여 하이드레이트의 형성 제어현상을 분석하였다. 이들 실험을 통해 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 하이드레이트의 형성을 제어하기 위해 주로 사용되는 화학첨가제인 메탄올과 에틸렌글리콜을 이용하여 실험을 수행한 결과, 억제제로서 화학첨가제를 사용할 경우 순수한 물에 비해 최대 4.2 K까지 형성온도를 낮추는 효과는 있으나, 하이드레이트가 형성된 이후에는 오히려 하이드레이트의 성장속도 및 발생량을 최대 96.73%까지 증가시키는 촉진제 역할을 하는 것으로 나타났다.

2) 메탄올이 동일 농도의 에틸렌글리콜에 비해 하이드레이트 형성온도가 0.7 K에서 1.5 K 정도 낮았고 누적 가스소모량은 최대 19% 정도 작은 결과로 나타났다. 이러한 결과를 통해 동일한 농도에서 메탄올은 에틸렌글리콜보다 하이드레이트 형성을 억제하는 효과가 더 큰 것을 알 수 있었다.

3) 화학첨가제가 하이드레이트 형성에 소모된 가스량에 미치는 영향을 분석한 결과, 특정 임계농도까지는 첨가제내의 수산기 수가 증가할수록 가스소모량이 증가하였고 이후 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 첨가제의 수산기가 하이드레이트 형성과정에서의 핵 성장속도에 영향을 미칠 수 있음을 실험적으로 확인하였다.

References

[1] Makogon, Y.F., 1997, Hydrate of Hydrocarbons, PenWell Books, Tulsa, Oklahoma.

[2] Kvenvolden, K. A., and Lorenson, T.D., 2001, The Global Occurrence of Natural Gas Hydrates. In: Natural Gas Hydrates, Occurrence, Distribution, and Detection, 3-18.

[3] Lysne, D.Larsen, R., 1995, Hydrate Problems in Pipelines: A Study from Norwegian Continental Waters, Proc. of the Fifth Int. Offshore and Polar Eng. Conference, 257-262.

[4] Hammerschmidt, E.G., 1934, Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 8, 851-855.

[5] Lee, J. H., Baek, Y. S., Sung, W. M., 2002, "Effect of Flow Velocity and Inhibitor on Formation of Methane Hydrates in High Pressure Pipeline", *J. Ind. Eng.* Chem., 8, 5, 493-498.

[6] Koh, C. A., Westacott, R. E., Zhang, W., Hirachand, K., Creek, J. L., and Soper, A. K., 2002, Mechanisms of Gas Hydrate Formation and Inhibition, *Fluid Phase Equilibria*, 194, 1, 143-151.